

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001323

International filing date: 31 January 2005 (31.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-035380  
Filing date: 12 February 2004 (12.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

02.2.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 1 2 日  
Date of Application:

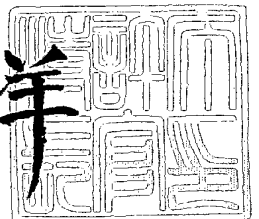
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 3 5 3 8 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 3 5 3 8 0 ]

出   願   人            出光興産株式会社  
Applicant(s):           辰巳砂   昌弘

2 0 0 5 年   3 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 IDS1602A  
【提出日】 平成16年 2月12日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 H06B 1/06  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1  
    【氏名】 千賀 実  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1  
    【氏名】 清野 美勝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府堺市大美野 1 2 8 - 1 6  
    【氏名】 辰巳砂 昌弘  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府堺市学園町 1 - 1  
    【氏名】 林 晃敏  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183657  
    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社  
【特許出願人】  
    【住所又は居所】 大阪府堺市大美野 1 2 8 - 1 6  
    【氏名又は名称】 辰巳砂 昌弘  
【代理人】  
    【識別番号】 100086759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡辺 喜平  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 013619  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0200132

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

構成成分として、リチウム (Li)、リン (P) 及び硫黄 (S) 元素を含有し、X線回折 ( $\text{CuK}\alpha$ :  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) において、 $2\theta = 17.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $18.2 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $19.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $21.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $23.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $25.9 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $29.5 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $30.0 \pm 0.3 \text{ deg}$  に回折ピークを有するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。

## 【請求項 2】

$\text{Li}_2\text{S}$ : 68~74 モル% 及び  $\text{P}_2\text{S}_5$ : 26~32 モル% の組成からなる硫化物系ガラスを、150~360℃ で焼成処理するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

## 【請求項 3】

前記  $\text{Li}_2\text{S}$  が、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た  $\text{Li}_2\text{S}$  を、有機溶媒を用い、100℃ 以上の温度で洗浄して精製したものである請求項 2 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

## 【請求項 4】

前記  $\text{Li}_2\text{S}$  に含まれる硫黄酸化物の総量が 0.15 質量% 以下であり、N-メチルアミノ酪酸リチウム (LMA B) が、0.1 質量% 以下である請求項 2 又は 3 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

## 【請求項 5】

前記  $\text{P}_2\text{S}_5$  に代えて、相当するモル比の単体リン (P)、単体硫黄 (S) を用いる請求項 2~4 のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

## 【請求項 6】

前記  $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  又は単体リン (P) 並びに単体硫黄 (S) を、メカニカルミリング法により前記硫化物系ガラスとする請求項 2~5 のいずれかに記載の硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

## 【請求項 7】

請求項 2~6 のいずれかに記載の製造方法により製造されたりチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。

## 【請求項 8】

請求項 1 又は 7 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスを原料とするリチウム二次電池用固体電解質。

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載のリチウム二次電池用固体電解質を使用した全固体電池。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス及びその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス、その製造方法及びこれを用いた固体型電解質及び全固体電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、室温で高いリチウムイオン伝導性を示す電解質は、ほとんど液体に限られていた。例えば、室温で高いリチウムイオン伝導性を示す材料として、有機系電解液がある。

また、室温で  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  以上の高い伝導度を示す、 $\text{Li}_3\text{N}$  をベースとするリチウムイオン伝導性セラミックスが知られている。

## 【0003】

しかし、従来の有機系電解液は、有機溶媒を含むために可燃性である。従って、有機溶媒を含むイオン伝導性材料を電池の電解質として実際に用いる際には、液漏れの心配や発火の危険性がある。

また、かかる電解液は、液体であるため、リチウムイオンが伝導するだけでなく、対アニオンが伝導するために、リチウムイオン輸率が1でない。

従来の  $\text{Li}_3\text{N}$  をベースとするリチウムイオン伝導性セラミックスは、分解電圧が低いために、3V以上で作動する全固体電池を構成することが困難であった。

## 【0004】

この課題に関して、 $\text{Li}_2\text{S}$  50～92.5モル%及び $\text{P}_2\text{S}_5$  7.5～50モル%の組成で、30～99%の結晶化率を有しており、 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  とを主成分とするガラス相と、 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  及び  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する結晶相とが存在している硫化物系結晶化ガラスが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

この硫化物系結晶性ガラスは、室温でも高いリチウムイオン伝導性を示す。

## 【0005】

しかしながら、この結晶系ガラスを製造する際に熱処理温度は500℃以上で実施して、工業生産する場合には、特殊な設備が必要である。また、高いイオン伝導度を示す領域は、80モル%  $\text{Li}_2\text{S}$ 、20モル%  $\text{P}_2\text{S}_5$  組成であり、高価な  $\text{Li}$  源を多量に使用していた。

このため、材料の製造コストが高くなり、経済性において必ずしも満足するものではなかった。

また、硫化物系結晶性ガラスを利用したリチウム二次電池の効率を向上するため、さらに高いリチウムイオン伝導性を有する材料が求められている。

【特許文献1】 特開 2002-109955 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、室温でも極めて高いリチウムイオン伝導性を示し、熱処理温度の低温化、 $\text{Li}$  源使用量の低減を図ることにより工業生産が可能で、かつ経済性に優れた硫化物系結晶性ガラスを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

この課題を解決するために、本発明者らは、上記特許文献1記載の技術について、より詳細に研究を重ねた結果、熱処理温度が低く、 $\text{Li}$  源使用量の比較的少ない組成において、硫化物系結晶性ガラスが新規な結晶構造を発現し、この結晶構造を有するときに、リチウムイオン伝導性が著しく優れていることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明によれば、以下に示すリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス、その

製造方法、これを用いた固体型電解質及び全固体電池が提供される。

【0008】

1. 構成成分として、リチウム (Li)、リン (P) 及び硫黄 (S) 元素を含有し、X線回折 ( $\text{Cu K}\alpha: \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) において、 $2\theta = 17.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $18.2 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $19.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $21.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $23.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $25.9 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $29.5 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $30.0 \pm 0.3 \text{ deg}$  に回折ピークを有するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。

2.  $\text{Li}_2\text{S}$ : 68~74 モル% 及び  $\text{P}_2\text{S}_5$ : 26~32 モル% の組成からなる硫化物系ガラスを、150~360℃で焼成処理するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

3. 前記  $\text{Li}_2\text{S}$  が、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た  $\text{Li}_2\text{S}$  を、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄して精製したものである2に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

【0009】

4. 前記  $\text{Li}_2\text{S}$  に含まれる硫黄酸化物の総量が0.15質量%以下であり、N-メチルアミノ酪酸リチウム (LMAB) が、0.1質量%以下である2又は3に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

5. 前記  $\text{P}_2\text{S}_5$  に代えて、相当するモル比の単体リン (P)、単体硫黄 (S) を用いる2~4のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

6. 前記  $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  又は単体リン (P) 並びに単体硫黄 (S) を、メカニカルミリング法により前記硫化物系ガラスとする2~5のいずれかに記載の硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

7. 上記2~6のいずれかに記載の製造方法により製造されたりチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。

8. 上記1又は7に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスを原料とするリチウム二次電池用固体電解質。

9. 上記8に記載のリチウム二次電池用固体電解質を使用した全固体電池。

【発明の効果】

【0010】

本発明の硫化物系結晶性ガラス及びその製造方法は、焼成温度が150℃~360℃と低温領域であり、かつ、Li源の使用量を低減できるため、工業生産が可能で、経済性にも優れている。

また、室温でも極めて高いリチウムイオン伝導性を示すので、この硫化物系結晶性ガラスを使用したリチウム二次電池の性能を向上できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスは、構成成分として、リチウム、リン及び硫黄元素を含有し、X線回折 ( $\text{Cu K}\alpha: \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) において、 $2\theta = 17.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $18.2 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $19.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $21.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $23.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $25.9 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $29.5 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $30.0 \pm 0.3 \text{ deg}$  に回折ピークを有する。

上記の8領域において、回折ピークを有する結晶構造は、過去において観測されておらず、この硫化物系結晶化ガラスが新規な結晶構造を有していることを示している。本発明は、このような結晶構造を有する硫化物系結晶化ガラスが、極めて高いリチウムイオン伝導性を有することを見出したものである。

【0012】

この結晶構造は、 $\text{Li}_2\text{S}$ : 68~74 モル% 及び  $\text{P}_2\text{S}_5$ : 26~32 モル% の組成からなる硫化物系ガラスを、150~360℃で焼成処理することで発現することができる。

## 【0013】

出発原料の  $\text{Li}_2\text{S}$  としては、例えば、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た  $\text{Li}_2\text{S}$  を、有機溶媒を用い、 $100^\circ\text{C}$  以上の温度で洗浄して精製したものが使用できる。

具体的には、特開平 7-330312 号公報に開示された製造方法で、 $\text{Li}_2\text{S}$  を製造することが好ましく、この  $\text{Li}_2\text{S}$  を特願 2003-363403 号の記載の方法で精製したものが好ましい。

## 【0014】

この  $\text{Li}_2\text{S}$  の製造方法は、簡易な手段によって高純度の硫化リチウムを得ることができるため、硫化物系結晶化ガラスの原料コストを削減できる。また、上記の精製方法は、簡便な処理により、 $\text{Li}_2\text{S}$  に含まれる不純物である硫黄酸化物や  $\text{N}$ -メチルアミノ酪酸リチウム（以下、 $\text{LMAB}$  という）等を除去できるため、経済的に有利であるとともに、得られた高純度の硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質は、純度に起因する性能低下が抑えられ、その結果、優れたリチウム二次電池（固体電池）を得ることができる。

尚、 $\text{Li}_2\text{S}$  に含まれる硫黄酸化物の総量は、 $0.15$  質量% 以下であることが好ましく、 $\text{LMAB}$  は、 $0.1$  質量% 以下であることが好ましい。

## 【0015】

$\text{P}_2\text{S}_5$  は、工業的に製造され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

また、 $\text{P}_2\text{S}_5$  に代えて、相当するモル比の単体リン（ $\text{P}$ ）及び単体硫黄（ $\text{S}$ ）を用いることもできる。これにより、入手が容易で、かつ安価な材料から本発明の硫化物系結晶化ガラスを製造することができる。単体リン（ $\text{P}$ ）及び単体硫黄（ $\text{S}$ ）は、工業的に生産され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

## 【0016】

本発明の硫化物系結晶化ガラスの組成は、 $\text{Li}_2\text{S}$  :  $68 \sim 74$  モル% 及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  :  $32 \sim 26$  モル% とする。この配合比の範囲を外れると、本発明特有の結晶構造が発現せず、イオン伝導度が小さくなり、固体電解質として十分な性能を発揮しない。特に  $\text{Li}_2\text{S}$  の配合量を、 $68 \sim 73$  モル% とし、 $\text{P}_2\text{S}_5$  の配合量を、 $32 \sim 27$  モル% とすることが好ましい。

## 【0017】

尚、本発明の結晶化ガラスが有する結晶構造を発現できる範囲において、上記  $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$  の他に出発原料として、 $\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{GeS}_2$  及び  $\text{SiS}_2$  からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の硫化物を含ませることができる。かかる硫化物を加えると、硫化物系ガラスを形成する際に、より安定なガラスを生成させることができる。

同様に、 $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  に加え、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$  及び  $\text{Li}_3\text{AlO}_3$  からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のオルトオキシ酸リチウムを含ませることができる。かかるオルトオキシ酸リチウムを含ませると、結晶化ガラス中のガラスを安定化させることができる。

さらに、 $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  に加え、上述した硫化物を少なくとも一種類以上含ませ、さらに、上述したオルトオキシ酸リチウムを少なくとも一種類以上含ませることができる。

## 【0018】

上記出発原料の混合物を硫化物系ガラスとする方法としては、例えば、メカニカルミリング処理（以下、 $\text{MM}$  処理と示すことがある。）又は熔融急冷法がある。

$\text{MM}$  処理を用いて硫化物系ガラスを形成すると、ガラス生成域を拡大することができるため好ましい。また、熔融急冷法で行なう加熱処理が不要となり、室温で行えるので、製造工程の簡略化も可能となる。

## 【0019】

熔融急冷法や  $\text{MM}$  処理により硫化物系ガラスを形成する際、窒素等の不活性ガスの雰囲気

気を用いるのが好ましい。水蒸気や酸素等は、出発物質と反応し易いからである。

MM処理では、ボールミルを使用するのが好ましい。大きな機械的エネルギーが得られるからである。

ボールミルとしては、遊星型ボールミル機を使用するのが好ましい。遊星型ボールミルでは、ポットが自転回転しながら、台盤が公転回転するので、非常に高い衝撃エネルギーを効率良く発生させることができる。

#### 【0020】

MM処理の条件は、使用する機器等により適宜調整すればよいが、回転速度が速いほど、硫化物系ガラスの生成速度は速くなり、回転時間が長いほど硫化物系ガラスへの原料の転化率は高くなる。例えば、一般的な遊星型ボールミル機を使用した場合は、回転速度を数十～数百回転/分とし、0.5時間～100時間処理すればよい。

#### 【0021】

得られた硫化物系ガラスを焼成処理し結晶化させて、本発明のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスとする。このときの焼成温度は150℃～360℃とする。150℃未満では、硫化物系ガラスのガラス転移点以下の温度であるため結晶化が進行しない。一方、360℃を超えると、上述した本発明特有の結晶構造を有する結晶ガラスが生成せず、上記特許文献1に記載された結晶構造に変化してしまう。焼成温度は200℃～350℃の範囲が特に好ましい。焼成時間は、結晶が生成する条件であれば特に限定はなく、瞬時であっても長時間であっても構わない。また、焼成温度までの昇温パターンについても特に限定はない。

#### 【0022】

本発明の硫化物系結晶化ガラスは、少なくとも5V以上の分解電圧を持ち、不燃性の無機固体、リチウムイオン輸率が1であるという特性を保持しつつ、室温において $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  台という、今までにない極めて高いリチウムイオン伝導性を示す。従って、リチウム電池の固体電解質用の材料として、極めて適している。

また、上記の特性を有する本発明の固体電解質を使用した全固体電池は、エネルギー密度が高く、安全性及び充放電サイクル特性が優れている。

#### 【実施例】

#### 【0023】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

#### 製造例

##### (1) 硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) の製造

硫化リチウムは、特開平7-330312号公報の第1の態様(2工程法)の方法にしたがって製造した。具体的には、攪拌翼のついた10リットルオートクレーブにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)3326.4g(33.6モル)及び水酸化リチウム287.4g(12モル)を仕込み、300rpm、130℃に昇温した。昇温後、液中に硫化水素を3リットル/分の供給速度で2時間吹き込んだ。続いてこの反応液を窒素気流下(200cc/分)昇温し、反応した硫化水素の一部を脱硫化水素化した。昇温するにつれ、上記硫化水素と水酸化リチウムの反応により副生した水が蒸発を始めたが、この水はコンデンサにより凝縮し系外に抜き出した。水を系外に留去すると共に反応液の温度は上昇するが、180℃に達した時点で昇温を停止し、一定温度に保持した。脱硫化水素反応が終了後(約80分)反応を終了し、硫化リチウムを得た。

#### 【0024】

##### (2) 硫化リチウムの精製

上記(1)で得られた500mLのスラリー反応溶液(NMP-硫化リチウムスラリー)中のNMPをデカンテーションした後、脱水したNMP 100mLを加え、105℃で約1時間攪拌した。その温度のままNMPをデカンテーションした。さらにNMP 100mLを加え、105℃で約1時間攪拌し、その温度のままNMPをデカンテーションし、同様の操作を合計4回繰り返した。デカンテーション終了後、窒素気流下230℃(NMPの沸点以上の温度)で硫化リチウムを常圧下で3時間乾燥した。得られた硫化リチ



ウム中の不純物含有量を測定した。

#### 【0025】

尚、亜硫酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{SO}_3$ )、硫酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) 並びにチオ硫酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) の各硫黄酸化物、及びN-メチルアミノ酪酸リチウム (LMA B) の含有量は、イオンクロマトグラフ法により定量した。その結果、硫黄酸化物の総含有量は0.13質量%であり、LMA Bは0.07質量%であった。

このようにして精製した  $\text{Li}_2\text{S}$  を、以下の実施例及び比較例で使用した。

#### 【0026】

##### 実施例 1

上記製造例にて製造した  $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  (アルドリッチ製) を出発原料に用いた。これらを70対30のモル比に調製した混合物を約1gと粒径10mmφのアルミナ製ボール10ヶとを45mLのアルミナ製容器に入れ、遊星型ボールミル (フリッチュ社製: 型番P-7) にて、窒素中、室温 (25℃) にて、回転速度を370rpmとし、20時間メカニカルミリング処理することで、白黄色の粉末である硫化物系ガラスを得た。

#### 【0027】

得られた粉末について、粉末X線回折測定を行った ( $\text{Cu K}\alpha$ :  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )。このX線回折スペクトルチャートを図1に示す。尚、図1には、後述する比較例1-3のスペクトルも示してある。

このチャートが、非晶質体特有のブロードな形を示していることから、この粉末がガラス化 (非晶質化) していることが確認できた。

#### 【0028】

この粉末 (硫化物系ガラス) を、窒素中にて常温 (25℃) ~ 260℃までの温度範囲で焼成処理を行い、硫化物系結晶化ガラスを作製した。尚、焼成処理と同時に示差熱分析を行った。

このときの昇温・降温速度は、10℃/分とし、260℃まで昇温した後、室温まで冷却した。

示差熱分析の結果、230~240℃に非晶質体の結晶化にともなう発熱ピークが観察された。これにより、非晶質体が結晶性ガラスへ、230~240℃で変化することが分かった。

#### 【0029】

上記にて作製した硫化物系結晶化ガラスについて、粉末X線回折測定を行った ( $\text{Cu K}\alpha$ :  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )。図2に、この硫化物系結晶化ガラスのX線回折スペクトルチャートを示す。尚、図2には、後述する比較例1-4のスペクトルも示してある。

図2より、得られた結晶化ガラスは、 $2\theta = 17.8^\circ$ ,  $18.2^\circ$ ,  $19.8^\circ$ ,  $21.8^\circ$ ,  $23.8^\circ$ ,  $25.9^\circ$ ,  $29.5^\circ$ ,  $30.0^\circ$  に回折ピークを有することが確認され、従来から知られている、 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  とは異なる結晶相を有することが確認できた。

#### 【0030】

##### 実施例 2

実施例1において作製した硫化物系ガラス (焼成処理前の粉末) を、ペレット状 (直径約10mm、厚み約1mm) の成形体に加工した。

この成形体について、焼成処理を施しながら、イオン伝導度を測定した。測定は、成形体に電極としてカーボンペーストを塗布したものについて、交流二端子法により行った。

焼成 (測定) は、室温 (25℃) から開始し、250℃付近まで昇温し、その後、室温まで降温することで行なった。このときの昇温・降温には、各々約3時間を要した。

#### 【0031】

図3は、この硫化物系結晶化ガラスのイオン伝導度の測定結果をアレニウスプロットで示した図である。

この処理により得られた硫化物系結晶化ガラスの、室温 (25℃) におけるイオン伝導度は、 $2.1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  であった。この値は、本元素系 (Li, P, S) の電

解質では過去最大の値であった。

測定後の試料についてX線回折測定を行った結果、実施例1と同様な回折ピークパターンとなっていることが確認できた。

実施例2及び以下に示す実施例、比較例の焼成温度、各例で作製した硫化物系結晶化ガラスのX線回折ピーク、結晶及びイオン伝導度を表1に示す。

【0032】

【表1】

	組成比 (モル%) $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$	焼成条件	X線回折ピーク (deg)	結晶相	イオン伝導度 ( $\text{Scm}^{-1}$ )
実施例2	70:30	~250°C	17.8, 18.2, 19.8, 21.8, 23.8, 25.9, 29.5, 30.0 (図2参照)	New	$2.1 \times 10^{-3}$
実施例3	68:32	~260°C	同上 (図2参照)	New	$1.0 \times 10^{-3}$
実施例4	73:27	~260°C	同上 (図2参照)	New	$1.3 \times 10^{-3}$
比較例1	67:33	~260°C	図2参照	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$	$9.0 \times 10^{-5}$
比較例2	75:25	~260°C	図2参照	thio-LISICON III*	$3.0 \times 10^{-4}$
比較例3	80:20	~260°C	図2参照	thio-LISICON II*	$7.4 \times 10^{-4}$
比較例4	70:30	~550°C	図2参照	$\text{Li}_3\text{PS}_4$ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$	$1.5 \times 10^{-6}$

\*Electrochemical Communication 5(2003) 111-114 参照

## 【0033】

## 実施例 3

Li<sub>2</sub>S と P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> のモル比を 68 : 32 に変更した他は、実施例 1 と同様にして結晶化ガラスを作製した。

得られた結晶化ガラスは、実施例 1 と同様な X 線回折ピークが観察された。また、実施例 2 と同様な方法でイオン伝導度を測定した結果、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  であった。

## 【0034】

## 実施例 4

Li<sub>2</sub>S と P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> のモル比を 73 : 27 に変更した他は、実施例 1 と同様にして結晶化ガラスを作製した。

得られた結晶化ガラスは、実施例 1 と同様な X 線回折ピークが観察された。また、実施例 2 と同様な方法でイオン伝導度を測定した結果、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  であった。

## 【0035】

## 比較例 1

Li<sub>2</sub>S と P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> のモル比を、67 : 33 に変更した他は、実施例 1 と同様にして硫化物系結晶化ガラスを作製した。また、実施例 2 と同様な方法でイオン伝導度を測定した。

## 【0036】

## 比較例 2

Li<sub>2</sub>S と P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> のモル比を、75 : 25 に変更した他は、実施例 1 と同様にして硫化物系結晶化ガラスを作製した。また、実施例 2 と同様な方法でイオン伝導度を測定した。

## 【0037】

## 比較例 3

Li<sub>2</sub>S と P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> のモル比を、80 : 20 に変更した他は、実施例 1 と同様にして硫化物系結晶化ガラスを作製した。また、実施例 2 と同様な方法でイオン伝導度を測定した。

## 【0038】

## 比較例 4

焼成処理において、最高温度を 250℃ から 550℃ に変更した他は、実施例 1、2 と同様にして硫化物系結晶化ガラスを作製し、イオン伝導度を測定した。

## 【0039】

図 2 に示すように、比較例 1-4 で作製した硫化物系結晶化ガラスは、本発明の結晶化ガラスが有する特有な回折ピークが出現しないことが確認できた。

また、表 1 に記載した実施例及び比較例のイオン伝導度の測定結果から、本発明の硫化物系結晶化ガラスが従来のものと比して、極めて高いイオン伝導度を示すことが確認できた。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0040】

本発明のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスは、少なくとも 5 V 以上の分解電圧を持ち、不燃性の無機固体、リチウムイオン輸率が 1 であるという特性を保持しつつ、室温において  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  台という、今までにない極めて高いリチウムイオン伝導性を示す。従って、リチウム電池の固体電解質用の材料として、極めて適している。

また、本発明の製造方法は、焼成温度が 150℃ ~ 360℃ と低温領域であり、かつ、Li 源の使用量を低減できるため、工業生産が可能で、経済性にも優れている。

さらに、上記の特性を有する本発明の固体電解質を使用した全固体電池は、エネルギー密度が高く、安全性及び充放電サイクル特性が優れている。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0041】

【図 1】 実施例 1 及び比較例 1-3 で作製した硫化物系ガラスの X 線回折スペクトル

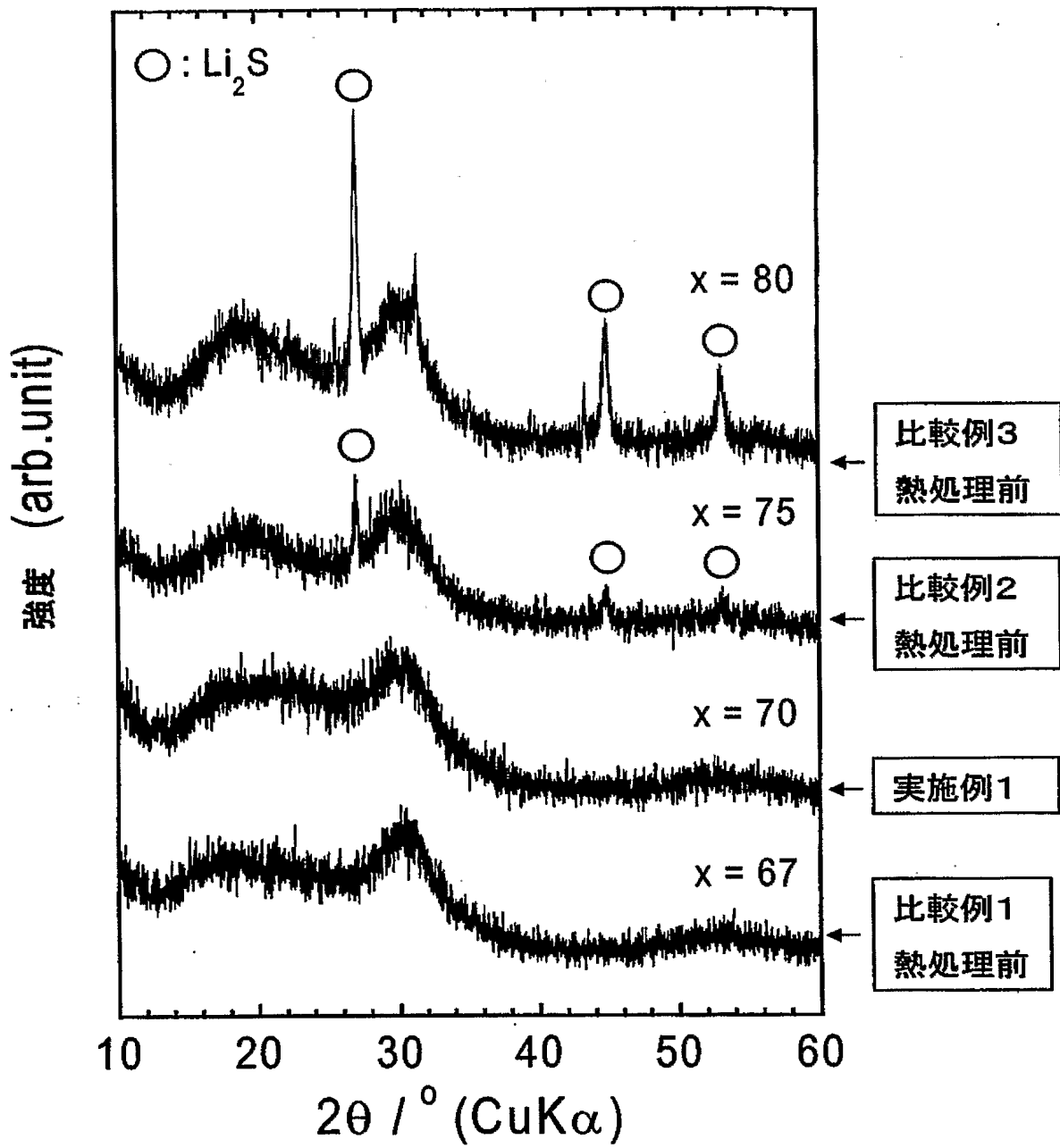
チャートである。

【図 2】 実施例 2 及び比較例 1 - 4 で作製した硫化物系結晶化ガラスの X 線回折スペクトルチャートである。

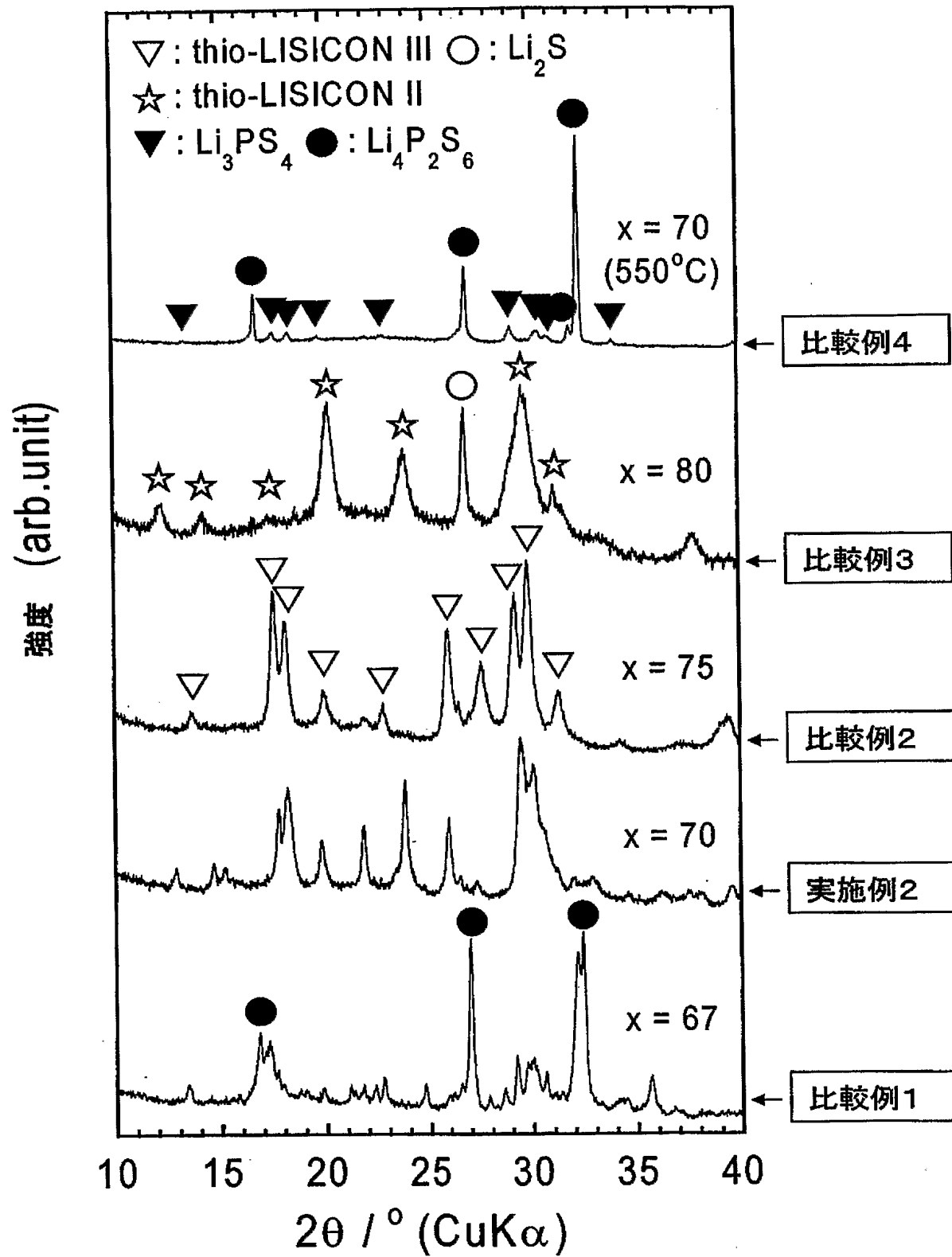
【図 3】 実施例 2 で作製した硫化物系結晶化ガラスのイオン伝導度の測定結果を示す図である。

【書類名】 図面

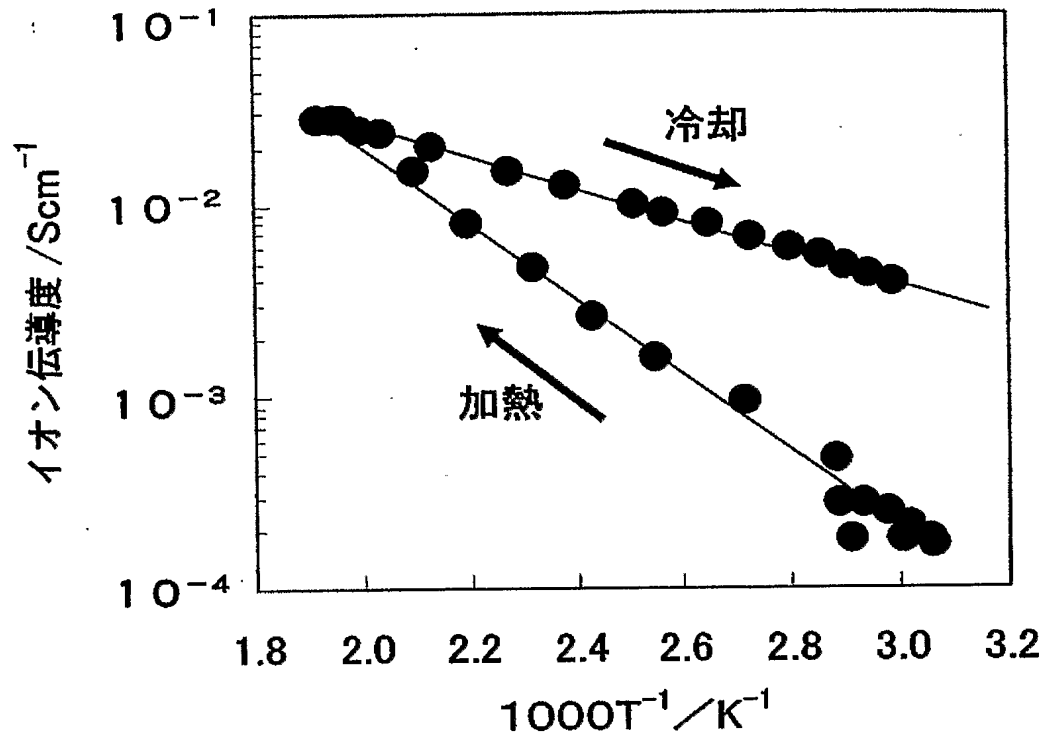
【図 1】



【図 2】



【図3】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 室温でも極めて高いリチウムイオン伝導性を示し、熱処理温度の低温化、Li源使用量の低減を図ることにより工業生産が可能で、かつ経済性に優れた硫化物系結晶性ガラス及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 構成成分として、リチウム (Li)、リン (P) 及び硫黄 (S) 元素を含有し、X線回折 ( $\text{CuK}\alpha$ :  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) において、 $2\theta = 17.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $18.2 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $19.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $21.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $23.8 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $25.9 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $29.5 \pm 0.3 \text{ deg}$ ,  $30.0 \pm 0.3 \text{ deg}$  に回折ピークを有するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。

【選択図】 図2



【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）  
【提出日】 平成16年 9月13日  
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2004- 35380  
【承継人】  
    【識別番号】 000183646  
    【氏名又は名称】 出光興産株式会社  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 100086759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡辺 喜平  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 承継人であることを証する書面 1  
    【援用の表示】 特願 2 0 0 4 - 1 9 9 6 7 5 の出願人名義変更届に添付のものを  
                    援用する。  
    【包括委任状番号】 0200131

特願 2 0 0 4 - 0 3 5 3 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 6 5 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 6 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号

氏 名

出光石油化学株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 3 5 3 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 9 0 1 7 6 9 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 3 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府堺市大美野 1 2 8 - 1 6

氏 名

辰巳砂 昌弘

特願 2 0 0 4 - 0 3 5 3 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 8 3 6 4 6 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名 出光興産株式会社